

Patent 01 MAR 2005

PCT/JP03/11747

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月13日

出願番号
Application Number: 特願2002-268949

[ST. 10/C]: [JP2002-268949]

出願人
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

REC'D 30 OCT 2003

WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

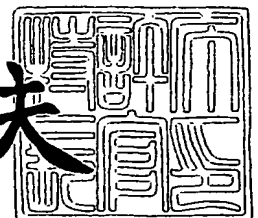
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001797

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 83/14

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 モリタ ヨシツグ

【氏名】 森田 好次

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 コバヤシ カズオ

【氏名】 小林 和男

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水系エマルジョンおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体と、

(B) 室温で液状のオイル [但し、(A) 成分を除く。]

からなる混合物が、水中に乳化してなることを特徴とする水系エマルジョン [上記混合物中、(A) 成分と (B) 成分の重量比は、(A) : (B) = 1 : 0.001 ~ 1 : 50 である。]。

【請求項2】 (B) 成分がヒドロシリル化反応性基を含有しないことを特徴とする、請求項1記載の水系エマルジョン。

【請求項3】 混合物の25℃における粘度が100万mPa・s以下であることを特徴とする、請求項1記載の水系エマルジョン。

【請求項4】 (A) 成分の数平均分子量が10万以上であることを特徴とする、請求項1記載の水系エマルジョン。

【請求項5】 (B) 成分が、25℃における粘度が1万mPa・s以下のポリオルガノシロキサンオイルまたはイソパラフィン系オイルであることを特徴とする、請求項1記載の水系エマルジョン。

【請求項6】 (a) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a) 成分と (b) 成分を (d) ヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させることを特徴とする、請求項2に記載の水系エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体とオイルの混合物の水系エマルジョンおよびその製造

方法に関する。詳しくは、分散性に優れた高分子量の有機ケイ素重合体の水系エマルジョンおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される有機ケイ素重合体は、主鎖がジオルガノシロキサン単位のみからなるジオルガノポリシロキサンに比べて耐酸性や耐アルカリ性に優れることから、耐アルカリ性消泡剤として有用であることが知られている(特開平7-60008号公報参照/対応欧州出願EP640658)。さらに、ジオルガノポリシロキサンと同様に優れた離型性や撥水性を示すことから、様々な分野での利用が検討されており、たとえば化粧品用途や塗料用途への適用が検討されている。

【0003】

このような有機ケイ素重合体を製造する方法としては、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端のみにビニル基を有するジオレフィンとをヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させる方法(特開平1-217040号公報参照)、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンをヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させる方法(特開平7-82379号公報参照)が知られている。また、本発明者らは、有機ケイ素重合体エマルジョンの製造方法として既に、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンを乳化状態で付加重合させる方法を提案している(特開平11-246769号公報参照)。

【0004】

しかしながら、これらの方法で得られる高分子量の有機ケイ素重合体エマルジョンは潤滑性に優れるものの、分散性や配合安定性が不十分であり、また、各種基材に付着し難くいという欠点があった。このため、その特性を十分に発揮することができず、例えば、高分子量の有機ケイ素重合体を化粧料に配合しても、潤

滑性やしっとり感などの効果が発現しにくいという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、潤滑性に優れ、かつ、分散性や付着性が良好である有機ケイ素重合体とオイルの混合物の水系エマルジョンおよびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) 主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体と、

(B) 室温で液状のオイル [但し、(A) 成分を除く。]

からなる混合物が、水中に乳化してなることを特徴とする水系エマルジョン [上記混合物中、(A) 成分と (B) 成分の重量比は、(A) : (B) = 1 : 0.001 ~ 1 : 50 である。]、および、

(a) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a) 成分と (b) 成分を (d) ヒドロシリル化反应用触媒により付加重合させることを特徴とする、(A) 主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体と、(B) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイル [但し、(A) 成分を除く。] からなる混合物の水系エマルジョンの製造方法に関する。

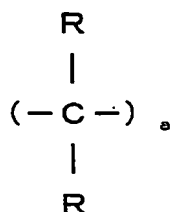
【0007】

【発明の実施の形態】

(A) 成分の有機ケイ素重合体は主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成されるものであり、各アルキレン単位の両末端は隣接するジオルガノシロキサン単位のケイ素原子と結合している。この有機ケイ素重合体は、分

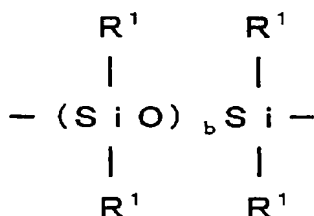
子内に架橋構造を有しない、直鎖状もしくは一部分岐を有する直鎖状の高分子量体であり、通常、トルエンなどの有機溶剤に可溶である。具体的には、式：

【化1】



で示されるアルキレン単位と、式：

【化2】



で示されるジオルガノシロキサン単位とが交互に配列した重合体が挙げられる。上式中、Rは水素原子または1価有機基であり、1価有機基としては1価炭化水素基が代表的である。1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；フェニル、ベンジル基などのアリール基が例示される。好ましくは水素原子である。R¹は1価有機基であり、アルケニル基以外の1価炭化水素基が代表的である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基のような非置換の1価炭化水素基や、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基のようなハロゲン原子置換の1価炭化水素基が例示される。

これらの中でも、メチル基やフェニル基が好ましい。a は 2 以上の整数であり、b は 1 以上の整数であり、これらは同じでも異なってもよい。好ましくは、a は 2 ~ 10 であり、b は 10 以上であり、さらに好ましくは、a は 2 ~ 6 であり、b は 100 以上である。また、上記アルキレン単位とジオルガノシロキサン単位の他に、アリーレン単位が含まれていてもよい。(A) 成分の数平均分子量は特に限定されないが、10 万以上が好ましく、20 万以上がより好ましく、30 万以上がさらに好ましい。25℃における粘度は 10 万 mPa・s 以上であることが好ましく、100 万 mPa・s 以上がより好ましく、1 億 mPa・s 以上がさらに好ましい。この有機ケイ素重合体の分子鎖末端には、原料に由来するケイ素原子結合水素原子やアルケニル基が存在する。両方の末端基は同一でも相異していてもよい。後記する (a) 成分を (b) 成分より過剰に使用して付加重合したときは、分子鎖末端には主としてケイ素原子結合水素原子が存在し、(a) 成分と (b) 成分を等量モル使用したときはケイ素原子結合水素原子とアルケニル基の両方が存在し、(b) 成分を (a) 成分より過剰に使用したときは主としてアルケニル基が存在する。末端のシロキサン単位として具体的には、ジメチルビニルシロキシ基、ジメチルアリルシロキシ基、ジメチルヘキセニルシロキシ基等のジアルキルアルケニルシロキシ基；ジメチルハイドロジェンシロキシ基が挙げられる。尚、ジメチルハイドロジェンシロキシ基が加水分解することにより、ジメチルヒドロキシシロキシ基が生成する場合がある。さらに本成分の合成時に末端封鎖剤として、分子鎖片末端にケイ素原子結合水素原子もしくはケイ素原子結合アルケニル基を有し、もう一方の末端にトリアルキルシロキシ基を有するジオルガノポリシロキサンを用いた場合には、末端のシロキサン単位がトリアルキルシロキシ基となる。

【0008】

(B) 成分は (A) 成分の分散性や付着性を向上させる成分であり、非架橋性のシリコンオイルや有機系オイルが挙げられる。尚、(A) 成分がヒドロシリル化反応により合成される場合には、アルケニル基や SiH 基のようなヒドロシリル化反応に影響する官能基を含有しないことが好ましい。シリコンオイルとしては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構

造を有するポリオルガノシロキサンオイルが好ましく、中でも、直鎖状または環状のポリオルガノシロキサンオイルが好ましい。具体的には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン、環状メチルフェニルシロキサン、グリシドキシプロピル基含有ポリオルガノシロキサンが挙げられる。また、有機オイルとしては、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、メチルペンタン、ジメチルブタン、メチルヘキサン、エチルペンタン、ジメチルペンタン、トリメチルブタン、メチルヘプタン、ジメチルヘキサン、トリメチルペンタン、メチルオクタン、メチルノナン等のイソパラフィン；*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ペンタデカン、*n*-オクタデカン等の*n*-パラフィン；ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸デシル、オレイン酸2-オクチルドデシル、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、酢酸ラノリン、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、アボガド油、アルモンド油、オリブ油、カカオ油、ホホバ油、ゴマ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、スクワラン、パーシック油、ヒマシ油、ミンク油、綿実油、ヤシ油、卵黄油、牛脂、豚脂、ポリプロピレングリコールモノオレート、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノエート等のグリコールエステル油；イソステアリン酸トリグリセライド、椰子油脂肪酸トリグリセライド等の多価アルコールエステル油；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル油が挙げられる。これらの中でも、ポリジメチルシロキサン等のポリオルガノシロキサンオイルやイソパラフィン系オイルが好ましい。本成分の25℃における粘度は、1万mPa・s以下であることが好ましく、5000mPa・s以下がより好ましく、1000mPa・s以下

がさらに好ましい。

【0009】

(A) 成分と (B) 成分の重量比は、 $(A) : (B) = 1 : 0.001 \sim 1 : 50$ であり、 $1 : 0.05 \sim 1 : 10$ が好ましく、 $1 : 0.5 \sim 1 : 8$ がより好ましい。尚、(A) 成分の数平均分子量が 10 万以上である場合には、 $(A) : (B) = 1 : 2 \sim 1 : 50$ であることが好ましい。

【0010】

(A) 成分と (B) 成分の混合物は均一な混合物であり、(A) 成分と (B) 成分が分離せずに溶解している。特に (A) 成分が高粘度である場合には、(A) 成分が (B) 成分に溶解して均一な混合物を形成する。室温における性状は液状またはガム状である。この混合物は溶剤可溶性であり、ここでいう溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤の他、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤が挙げられる。この混合物の 25°C における粘度は $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がさらに好ましい。(A) 成分と (B) 成分の混合物は、本発明エマルジョンから、風乾、熱風乾燥、真空乾燥、加熱乾燥等の手段により水を除去することによって取り出すことができる。本発明エマルジョンの平均粒径は $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【0011】

水の使用量は限定されないが、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して $10 \sim 2000$ 重量部の範囲内であることが好ましく、 $20 \sim 1000$ 重量部の範囲内がより好ましい。

【0012】

本発明の水系エマルジョンには、安定性を向上させるために界面活性剤を用いることが好ましい。具体的には、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、ミリスチルベンゼンスルホン酸やそのナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤；オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシ

ルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、牛脂トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヤシ油トリメチルアンモニウムヒドロキシド等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンソルビタンエステル、ポリエチレングライコール、ポリプロピレングライコール、ジエチレングライコールトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物やポリエステル系のノニオン系界面活性剤；これらの界面活性剤の二種以上の混合物が例示される。その添加量は限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.01～50重量部の範囲内であることが好ましく、0.1～20重量部の範囲内がより好ましい。

【0013】

このような本発明の水系エマルジョンは、(a)分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b)分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c)ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a)成分と(b)成分を(d)ヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させる方法によって調製することができる。

【0014】

(a)成分において、ケイ素原子に結合する水素原子以外の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。これらの中でも、メチル基やフェニル基が好ましい。このジオルガノポリシロキサンの分子構造は実質的に直鎖状であるが、分子鎖の一部が分岐していてもよい。

25℃における粘度は限定されないが、水中に乳化させるには、10万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、1,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。このような(a)成分としては、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、このジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等に置換したジオルガノポリシロキサンが例示される。

【0015】

(b)成分としては、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンかジオレフィンのどちらか一方を使用してもよく、両方を使用してもよい。

【0016】

分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンにおいて、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基が例示される。これらの中でも、ビニル基やアリル基が好ましい。また、ケイ素原子に結合するアルケニル基以外の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。これらの中でも、メチル基やフェニル基が好ましい。このジオルガノポリシロキサンの分子構造は実質的に直鎖状であるが、分子鎖の一部が分岐していてもよい。25℃における粘度は限定されないが、水中に乳化させるには、10万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、1万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。このような(b)成分としては、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、このジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等に置換したジオルガノポリシロキサン、これらのジオルガノポリシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等に置換したジオルガノ

ポリシロキサンが例示される。

【0017】

ジオレフィン分子鎖両末端にビニル基を有するものが好ましく、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンが例示される。さらにジビニルベンゼンを併用してもよい。

【0018】

(b)成分の配合量は、(a)成分100重量部に対して、0.1~2000重量部が好ましく、0.2~800重量部がより好ましい。

【0019】

(c)成分としては、前記した(B)成分の内のヒドロシリル化反応性基を含有しないものが挙げられる。(c)成分の配合量は、(a)成分と(b)成分の合計100重量部に対して0.1~5000重量部の範囲が好ましく、より好ましくは、5~1000重量部である。

【0020】

(a)成分と(b)成分と(c)成分の混合物を水中に乳化するには、これらの成分を均一に混合した後、ホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスパー、コロイドミキサー、プロペラ攪拌機、ホモディスパー、ホモジナイザー、インライン式連続乳化機、超音波乳化機、真空式練合機等の公知の攪拌・混合装置により水中に分散すればよい。このとき、前記した界面活性剤を使用することが好ましい。中でも、付加重合反応に対する影響が少ないことから、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0021】

(d)成分は、(a)成分と(b)成分の付加重合反応を促進して(A)成分を合成するための触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が挙げられる。これらの中でも、付加重合を著しく促進することから白金系触媒が好ましく、具体的には、微粒子状白金、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体が例示され、白金-アルケニルシロキサン錯体が特に好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3

ージビニルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルー1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基やフェニル基等に置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基やヘキセニル基等に置換したアルケニルシロキサンが例示される。これらの中でも、錯体としての安定性が良好であることから、1, 3-ジビニルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させるために、1, 3-ジビニルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジアリルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルー1, 3-ジメチルー1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジビニルー1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルー1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加して液状触媒とすることが好ましい。これらの中でもアルケニルシロキサンが好ましい。(d) 成分としては、このような白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒を水中に乳化したエマルジョンを用いることが好ましい。このエマルジョンにおいて、液体粒子状に分散している液状触媒の体積平均粒径、即ち、体積粒径分布における平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。また、この液体触媒の体積粒径分布において、粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である触媒の比率は40重量%以上であることが好ましい。このような白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒を水中に乳化したエマルジョンを調製する方法としては、白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒を公知の攪拌・混合装置により水中に分散させる方法が例示される。このとき、エマルジョンの安定性を向上させるために前記した界面活性剤を用いることが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒を界面活性剤に分散させたものを予め調製し、これを上記(a)成分～(c)成分の混合物のエマルジョンに添加して、水中に分散させる方法も例示される。使用される界面活性剤としては前記と同様のものが挙げられるが、ヒドロシリル化反応に対する影響が少ないことか

ら、ノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤の添加量は、この白金－アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒 100 重量部に対して 0.01～1000 重量部の範囲内であることが好ましい。(d) 成分の添加量は限定されないが、付加重合反応を効率よく促進するためには、上記 (a) 成分と (b) 成分の合計重量に対して、白金金属重量が 0.1～1,000 ppm となる量が好ましく、0.1～500 ppm となる量がより好ましく、1～50 ppm となる量がさらに好ましい。

【0022】

本発明の方法では、(a) 成分と (b) 成分と (c) 成分の混合物のエマルジョンに (d) 成分を添加してこれらを均一に混合した後、そのまま静置しておいてもよく、また、付加重合反応を促進するために加熱してもよい。加熱温度は 100℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。また、付加重合時に、分子鎖片末端のみにケイ素原子結合水素原子もしくはケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンを添加して、得られる有機ケイ素重合体の分子量を調節したり、ケイ素原子結合水素原子もしくはケイ素原子結合アルケニル基を分子鎖側鎖に 1 個有するオルガノポリシロキサンを添加して、得られる有機ケイ素重合体の分子構造中に分岐を形成することができる。

【0023】

以上のような本発明の水系エマルジョンは、有機ケイ素重合体と液状オイルの均一混合物の安定なエマルジョンであり、水や他成分に対する分散性や配合安定性に優れるという特徴を有する。さらに本発明エマルジョンは、各種基材に対する付着性が良好なので、有機ケイ素重合体の特性が発現しやすいという利点を有する。本発明エマルジョンが適用される基材としては、毛髪、皮膚、爪、金属、有機樹脂、無機樹脂、ガラス、セラミックス、フィラー、建材、繊維、紙などが例示される。このような本発明エマルジョンは、化粧料、塗料等の添加剤、各種コーティング剤、有機樹脂成形用離型剤、有機樹脂改質剤、潤滑剤等として有用である。また、本発明の製造方法によれば、高粘度の有機ケイ素重合体とオイルの混合物が微細に分散した粒子径の小さいエマルジョンを効率よく調製できるという特徴を有する。

【0024】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃における値である。エマルジョンの平均粒径、水分散性、エマルジョン中の有機ケイ素重合体とオイルの混合物の粘度、有機ケイ素重合体の数平均分子量は次の方法に従って測定した。また、有機ケイ素重合体の分子構造を、¹H-核磁気共鳴スペクトル分析および赤外線分光分析により分析した。ヒドロシリル化反応用触媒には、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液からなる液状触媒を水中に乳化したエマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を使用した。この液状触媒の体積平均粒径は、レーザー散乱式サブミクロン粒子分析装置[コールターエレクトロニクス社製のC O U L T E R N4型]によると0.05 μmであり、粒径1 μm以下の触媒の含有率(体積%)は95重量%であった。

○エマルジョンの平均粒径

レーザー回折式粒度分布測定器[堀場製作所製; LA-500]により測定したメジアン径(累積分布の50%に相当する粒径)から、エマルジョンの平均粒径(有機ケイ素重合体とオイルの混合物の平均粒径)を測定した。

○エマルジョンの水分散性

エマルジョンを、有機ケイ素重合体とオイルの混合物の濃度が0.2重量%となるように水で希釈して、24時間後の分散安定性(分離度合い)を観察した。オイル浮きしたものを×とし、オイル浮きが認められなかったものを○とした。

○有機ケイ素重合体とオイルの混合物の粘度および外観

エマルジョンを室温下にドラフト中で1週間風乾した後、重量減少により水分が除去されたことを確認して、有機ケイ素重合体とオイルの混合物を得た。この混合物の粘度を、単一円筒型回転粘度計[芝浦システム社製; ビスメトロンV G-D A型]を用いて測定した。またその外観を観察した。

○有機ケイ素重合体の数平均分子量

エマルジョンを室温下にドラフト中で1週間風乾した後、重量減少により水分が除去されたことを確認して、有機ケイ素重合体とオイルの混合物を得た。この

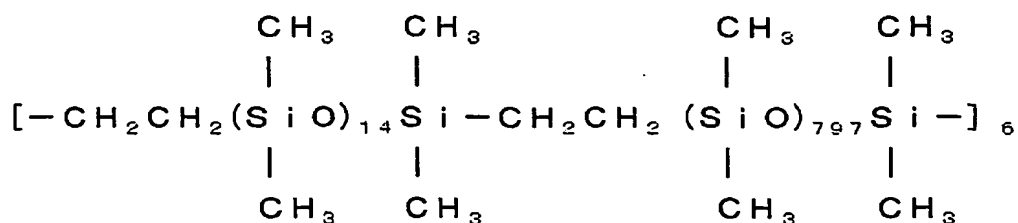
混合物をトルエンに溶解して、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより、トップピークのポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

【0025】

【実施例1】

粘度 5500 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%) 19.6重量部、粘度 10 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%) 0.4重量部、粘度 10 mPa・s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 80重量部を均一に混合した。この混合物の粘度は、59 mPa・s であった。次いでこの混合物に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43重量%、テトラデシル基 57重量%、HLB=14.5) 3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43重量%、テトラデシル基 57重量%、HLB=8.0) 4.7重量部と水 10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水 80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度 0.04重量%)を、上記エマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で 5 ppm となる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式：

【化3】



で示される有機ケイ素重合体と、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの混合物が乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

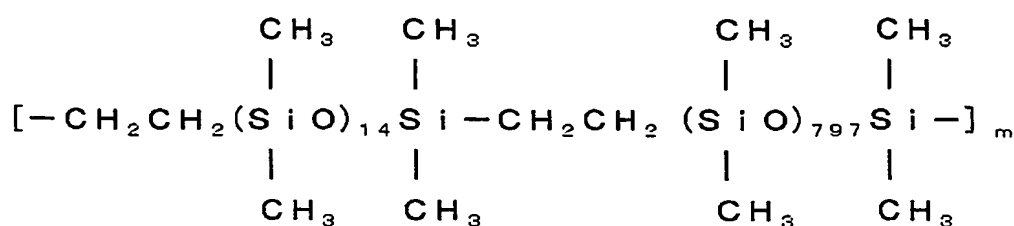
【0026】

【実施例2】

粘度55000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)19.6重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)0.4重量部、粘度100mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部を均一に混合した。この混合物の粘度は、407mPa・sであった。次いでこの混合物に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと分子鎖両末端ジメチルヒド

ロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で 5 ppm となる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で 1 日間静置することにより付加重合させて、式：

【化 4】



(m は 6 ~ 7 であった。) で示される有機ケイ素重合体と、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの混合物が乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表 1 に示した。

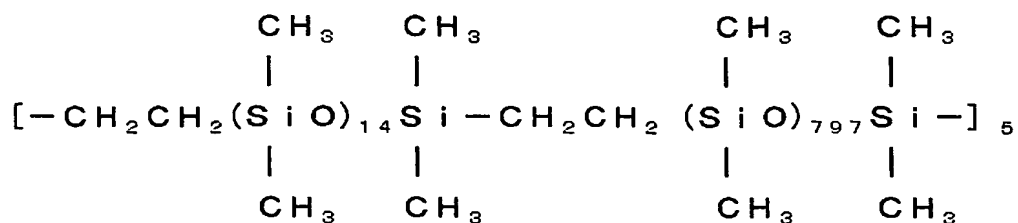
【0027】

【実施例 3】

粘度 5500 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.088 重量%) 19.6 重量部、粘度 10 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.16 重量%) 0.4 重量部、イソパラフィンオイル(アイソゾール 400 K、日本石油化学社製、2.4 mm²/s) 80 重量部を均一に混合した。次いでこれに、エチレンオキサイド(12 モル付加)の 2 級ドデシルエーテルと 2 級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43 重量%、テトラデシル基 57 重量%、HLB = 14.5) 3.4 重量部、エチレンオキサイド(3 モル付加)の 2 級ドデシルエーテルと 2 級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43 重量%、テトラデシル基 57 重量%、HLB = 8.0) 4.7 重量部と水 10 重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水 80 重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン

錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中のジオルガノポリシロキサン(の合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化5】



で示される有機ケイ素重合体と、イソパラフィンオイルの混合物が乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

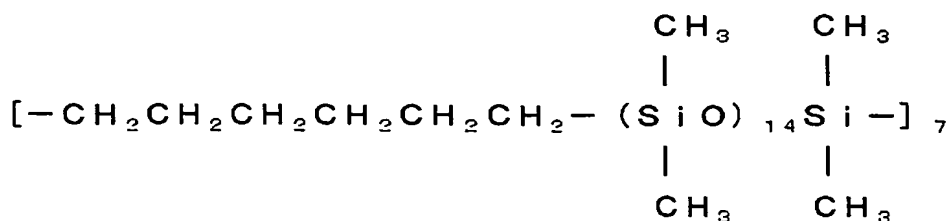
【0028】

【実施例4】

1, 5-ヘキサジエン 1.24重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%) 18.76重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 80重量部を均一に混合した。次いでこれに、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5) 3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0) 4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白

金金属濃度＝0.04重量%)を、上記のエマルジョン中の1, 5-ヘキサジエンと分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとの合計重量に対して白金金属が重量単位で5 ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式：

【化6】



で示される有機ケイ素重合体と、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの混合物が乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

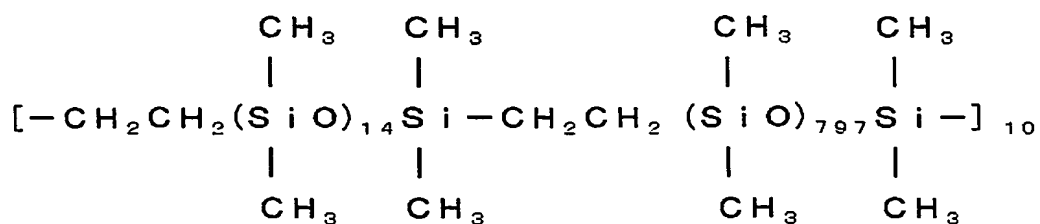
【0029】

【比較例1】

粘度5500 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量＝0.088重量%)98重量部、10 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量＝0.16重量%)2重量部を混合した。次いでこれに、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB＝14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB＝8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度

=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中のジオルガノポリシロキサン(の合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化7】



で示される有機ケイ素重合体のエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定して、その結果を表1に示した。尚、得られた有機ケイ素重合体の粘度は前記の回転粘度計では測定できなかった。粘弾性測定法により、ARES粘弾性測定装置(Reometric Scientific社製)を用いて、室温下、以下の条件による複素粘度を測定したところ、1.135億mPa・sであった。

○測定条件

25mmパラレルプレート、ギャップ1.0mm

歪み:10%

振動数:0.01Hz

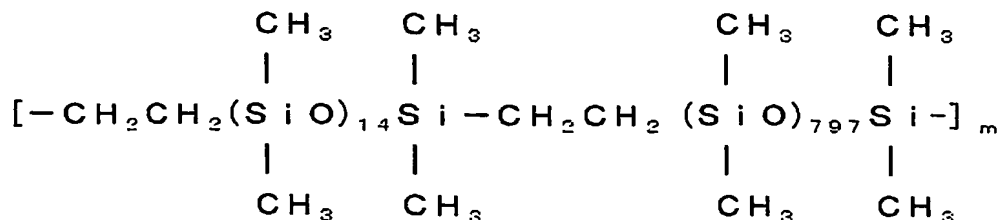
【0030】

【比較例2】

粘度55000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)98重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)2重量部を混合し、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を、上記のジオルガノポリシロキサンの合計重量に対して、白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。次いでこれを室温で1日間静置することによ

り付加重合させて、式：

【化 8】



(m は7～8であった。)で示される、数平均分子量440,000のゴム状の有機ケイ素重合体を調製した。

この有機ケイ素重合体100gと粘度10mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80gを225mLビンに投入してペイントシェーカーで8時間混合したが、ゴム状の有機ケイ素重合体がジメチルポリシロキサンオイルに溶解せず、均一に混合することができなかった。

【0031】

【比較例3】

比較例2で調製した、数平均分子量440,000のゴム状の有機ケイ素重合体1gに、粘度10mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80gを加えて混合した。

次いでこの混合物100重量部に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合してエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

【0032】

【比較例 4】

粘度 100 mPa・s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 100 重量部に、エチレンオキサイド(12 モル付加)の 2 級ドデシルエーテルと 2 級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43 重量%、テトラデシル基 57 重量%、HLB=14.5) 3.4 重量部、エチレンオキサイド(3 モル付加)の 2 級ドデシルエーテルと 2 級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43 重量%、テトラデシル基 57 重量%、HLB=8.0) 4.7 重量部と水 10 重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水 80 重量部を配合してエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径と水分散性を測定して、その結果を表 1 に示した。また、エマルジョン中のジメチルポリシロキサンの粘度および数平均分子量を上記と同様にして測定したところ、粘度は 100 mPa・s であり、数平均分子量は 7,000 であった。

【0033】

【応用例 1】

実施例および比較例で得られたエマルジョンを 2 滴、手の甲に落として、指でこすりつけた。水分が蒸発した後の滑り性とベタツキ感を以下のように評価した。結果を表 1 に併記した。

[滑り性]

○: 指への抵抗が少なく、すべすべした感触であった。

△: 滑り性はあるがやや重い感触であった。

×: 滑らずにツツパリ感があった。

[ベタツキ感]

○: 指をゆっくり手の甲から離したときの抵抗感が全く無かった。

△: 指をゆっくり手の甲から離したときにややベタツキを感じた。

×: 指をゆっくり手の甲から離したときのベタツキが大きかった。

【0034】

【応用例 2】

実施例および比較例で得られたエマルジョンを、有機ケイ素重合体とオイルの混合物の濃度が 0.2 重量%になるように水で希釈した。一方、毛髪束 5 g を 1

重量%のポリオキシラウリル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、流水ですすぎ、25℃で12時間乾燥した。この毛髪束を、前記のエマルジョンの水溶液500gに30秒間浸漬させた。水切り後キムタオルでふき取り、重量を測定して、付着率(%)を計算した。

また、このように浸漬処理した毛髪束についてパネラー5人による感触評価を行った。滑らかさおよびしっとり感について、3人以上が認めた場合を○とし、3人以上が滑らかさやしっとり感が無いと判断した場合を×とし、どちらにも該当しない場合を△とした。結果を表1に併記した。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例3	比較例4
平均粒径(μm)	0.5	0.6	0.5	0.5	1.2	2.8	0.5
水分散性	○	○	○	○	○	×	△
混合物の粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	16,000	42,000	1,200	250	混合物で はない	14	混合物で はない
混合物の外観	均一	均一	均一	均一	—	均一	—
有機ケイ素重合体の 数平均分子量	380,000	400,000	310,000	8,800	620,000	440,000	—
応用例1							
滑り性	○	○	○	○	○	△	△
べたつき感	○	○	○	△	×	△	△
応用例2							
付着率	0.06%	0.06%	0.07%	0.07%	0.03%	0.02%	0.03%
しっとり感	○	○	○	○	△	×	×
滑らかさ	○	○	○	△	△	×	△

【0036】

【発明の効果】

本発明の水系エマルジョンは上記（A）成分と（B）成分の混合物の水系エマルジョンであり、分散性や付着性に優れ、良好な潤滑性を発現するという特徴を有する。また、本発明の製造方法は、高分子量の有機ケイ素重合体とオイルの混合物が微細に分散した粒子径の小さい水系エマルジョンを効率よく製造できるという特徴を有する。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 潤滑性に優れ、かつ、分散性や付着性が良好である有機ケイ素重合体とオイルの混合物の水系エマルジョンおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体と、(B) 室温で液状のオイルからなる混合物が、水中に乳化してなることを特徴とする水系エマルジョン、および、(a) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a) 成分と(b) 成分を(d) ヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させることを特徴とする水系エマルジョンの製造方法。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-268949
受付番号	50201380238
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 9月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-268949

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日

1996年10月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社